



ÜBER EINEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN VISKOSITÄT UND OBERFLÄCHENSPIANNUNG DER FLÜSSIGKEITEN

Von

P. MÓRITZ

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 15. April 1959)

Die Oberflächenspannung γ von Flüssigkeiten kann, sofern keine Meßdaten aus der Literatur zur Verfügung stehen, und auch ihre unmittelbare experimentelle Bestimmung auf Schwierigkeiten stößt, aus der bei den meisten Verbindungen bereits bekannten oder aus der auch experimentell bequemer bestimmbarcn Viskosität η berechnet werden.

Bei einer gegebenen Flüssigkeit verändert sich bekanntlich sowohl die Viskosität als auch die Oberflächenspannung im gleichen Sinne, weshalb man verschiedentlich versucht hat, den Zusammenhang der beiden Größen durch verschiedene monotone Funktionen auszudrücken.

So ist nach Mukherjee¹

$$\gamma = z \sqrt{\eta},$$

nach Silvermann und Roseveare²

$$\eta^{-1} = k \gamma^{-\frac{1}{3}} + c$$

und nach Buehler³ und Tripathi⁴

$$\log \log \eta = m \gamma^{\frac{1}{3}} + C. \quad (1)$$

Gleichung (1) wurde von Buehler aus der Gleichung

$$\log \log \eta = \mu \varrho + C'$$

von Souders⁵ und aus der Definitionsgleichung des Parachors

$$\bar{P} = \frac{M}{\varrho} \gamma^{\frac{1}{3}}$$

abgeleitet, und wurde gefunden, daß die Konstante :

$$m = \frac{\mu M}{\bar{P}}$$

bei nicht assoziierten Verbindungen im Durchschnitt 1,2, die Konstante C hingegen $-2,9$ beträgt, wenn die Viskosität in Millipoise, die Oberflächenspannung in dyn/cm angegeben ist. Die Gleichung

$$\log \log \eta = 1,2 \gamma^{\frac{1}{4}} - 2,9$$

wäre solcherart zur Berechnung der Oberflächenspannung jeder beliebigen Flüssigkeit bei jeder Temperatur aus der bei derselben Temperatur gemessenen Viskosität (oder umgekehrt) geeignet.

Obwohl m und C von der Temperatur weitgehend unabhängig sind, variieren sie — wie dies Tripathi⁴ nachgewiesen hat —, dennoch beträchtlich mit der stofflichen Beschaffenheit der Flüssigkeit. Es gibt besonders bei assoziierten Flüssigkeiten wesentliche Abweichungen von dem bereits erwähnten Durchschnittswert für m . Darüber hinaus fanden wir aber, daß m auch bei Kohlenwasserstoffen mit mehreren Kohlenstoffatomen, die zwar nicht assoziiert sind, mit der Zahl der Kohlenstoffatomen monoton anwächst und sich einem von 1,2 wesentlich verschiedenen Grenzwert nähert, bei normalen Paraffinen z. B. einem Wert von $m = 1,39$.

Um die Viskosität (bzw. die Oberflächenspannung) bloß aus den beim Messen der Oberflächenspannung (bzw. der Viskosität) gewonnenen Werten mit größerer Genauigkeit berechnen zu können, als dies die Buehlersche Gleichung zuläßt, schien es zweckmäßig zu untersuchen, ob die Konstanten m und C in irgendeinem Zusammenhang mit der Molekülstruktur stehen.

Die Frage kann folgendermaßen vereinfacht werden: Im kritischen Punkt ist $\gamma = 0$, dennoch ist C auf Grund der Gleichung [1] die Viskosität im kritischen Punkt. Diese ist aber wesentlich kleiner als die Viskosität der verschiedenen Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur, man begeht mithin keinen großen Fehler, wenn man mit dem Durchschnittswert $C = -2,9$ rechnet.

Da sich aber m innerhalb einer homologen Reihe mit der Zahl der Kohlenstoffatome monoton ändert, erschien auch die Untersuchung jener anderen Frage nicht uninteressant, ob sich m in Atom- und Bindungsinkremente zerlegen läßt. Die Abhängigkeit des Wertes m von der Zahl der Kohlenstoffatome kann bei den bei Zimmertemperatur flüssigen Repräsentanten der meisten Verbindungsarten tatsächlich durch eine lineare Funktion gut angenähert werden, m läßt sich somit, wie sich zeigen wird, auch in Atom und Bindungsinkremente zerlegen.

Offenbar wäre es das richtigste gewesen, den wahrscheinlichsten Wert der Konstante m für jede Verbindung aus allen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten der Viskosität bzw. Oberflächenspannung zu bestimmen und aus den so gewonnenen m -Werten die Atom- und Bindungsinkremente zu berechnen. Statt dessen wurden der Einfachheit halber und weil Versuchsdaten meist nur für Zimmertemperaturen zur Verfügung stehen, oder am

häufigsten für solche zu berechnen sind, zur Feststellung der Inkremente von m im allgemeinen nur Daten für 20° C verwendet; auch die Genauigkeit dieser Rechenmethode wurde im allgemeinen nur unter diesen Umständen geprüft.

Die aus den bei 20° C gemessenen η - bzw. γ -Werten berechneten Atominkremente — nach dem periodischen System angeordnet —, und die Bindungs- bzw. Gruppeninkremente sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zur Berechnung der Inkremente wurden die Viskositätswerte in Millipoise, die der Oberflächenspannung in dyn/cm eingesetzt.

Tabelle 1

| | | | |
|--|---|-------|-----------------------------------|
| | | | H 0,588 0,624 ^{a)} |
| C | N | O | F |
| —1,163 | —0,599 ^{c)} | 0,003 | 0,600 |
| —1,118 ^{b)} | —0,627 ^{d)} | | |
| Si | | | Cl |
| —1,117 ^{e)} | | | 0,600 |
| | | | Br |
| | | | 0,600 |
| | | | J |
| | | | 0,600 |
| Doppelbindung | 1,129 | | |
| Dreifachbindung | 2,365 | | |
| —OH (in Alkoholen) | 0,754 | | |
| —CO | —0,014 | | |
| —COOH | 0,685 | | |
| —COO | —0,040 + 0,016 n — 0,000932 n^2 ^{f)} | | |
| —NO ₂ | 0,573 | | |
| Naphtenring | 1,186 | | |
| —C ₆ H ₅ (Phenylgruppe) | 0,608 | | |
| | 0,570 ^{g)} | | |
| —SiO _x - (in Alkoxy- und Aroxy- silanen) | —1,064 — 0,0096 x ^{h)} | | |
| —SiO— | —1,191 | | |
| Siloxankette | 0,126 | | |
| Siloxanring | 1,458 | | |

a) zu Stickstoff gebunden

b) quaternäres Kohlenstoffatom bzw. zur Hydroxylgruppe gebundenes Kohlenstoffatom tertiärer Alkohole

c) in aliphatischen Verbindungen

d) in aromatischen Verbindungen

e) aus einer Verbindung: Triäthylfluorsilan bestimmt

f) n ist die Gesamtzahl der im Molekül vorkommender Kohlenstoffatome

g) in Aroxysilanen

h) bei mono-, di-, tri-, bzw. tetrafunktionellen Silanen ist $x = 1, 2, 3$, bzw. 4.

Um die Brauchbarkeit des geschilderten Rechenverfahrens zu zeigen, sind in Tabelle 2 für eine Reihe von Verbindungen die Viskositäten (η), die

Tabelle 2

| | | η | m | $\gamma_{\text{ber.}}$ | γ | δ |
|----------------------------|---------|---------|-------|------------------------|----------|------------|
| n-Pentan | | 2,27 | 1,241 | 15,21 | 16,00 | —0,79 |
| n-Hexan | | 3,18 | 1,254 | 18,50 | 18,42 | +0,08 |
| n-Heptan | | 4,09 | 1,267 | 20,20 | 20,25 | +0,15 |
| n-Oktan | | 5,42 | 1,280 | 21,77 | 21,77 | \pm 0,00 |
| n-Nonan | | 7,11 | 1,293 | 22,96 | 22,91 | +0,05 |
| i-Pentan | | (2,21) | 1,241 | 14,25 | 15,00 | —0,75 |
| 3-Methylpentan | | (3,23) | 1,254 | 18,68 | 18,10 | +0,58 |
| 2-Methylhexan | | 3,78 | 1,267 | 19,45 | 19,17 | +0,28 |
| 3-Methylhexan | | 3,72 | 1,267 | 19,30 | 19,56 | —0,26 |
| 23-Dimethylpentan | | 4,28 | 1,267 | 20,62 | 19,82 | +0,80 |
| 24-Dimethylpentan | | 3,60 | 1,267 | 19,01 | 18,12 | +0,89 |
| 25-Dimethylhexan | | (4,86) | 1,280 | 20,89 | 19,80 | +1,09 |
| 22-Dimethylbutan | | 3,75 | 1,292 | 17,94 | 16,18 | +1,76 |
| 22-Dimethylpentan | | 3,85 | 1,305 | 17,46 | 18,05 | —0,59 |
| 33-Dimethylpentan | | 4,54 | 1,305 | 18,79 | 19,44 | —0,65 |
| 223-Trimethylbutan | | 5,79 | 1,305 | 20,66 | 18,86 | +1,80 |
| 224-Trimethylpentan | | 5,03 | 1,318 | 18,86 | 18,90 | —0,04 |
| Amylfluorid | | 3,72 | 1,253 | 20,20 | 20,06 | +0,14 |
| Hexylfluorid | | 4,875 | 1,266 | 21,85 | 21,83 | +0,02 |
| Heptylfluorid | | 6,26 | 1,279 | 23,00 | 23,20 | —0,20 |
| Äthylchlorid | [10° C] | 2,79 | 1,214 | 19,45 | 20,64 | —1,19 |
| Propylchlorid | | (3,52) | 1,227 | 21,36 | 21,78 | —0,42 |
| n-Butylchlorid | | (4,48) | 1,240 | 22,96 | 23,90 | —0,94 |
| Kohlenstofftetrachlorid .. | | 9,65 | 1,282 | 25,95 | 26,76 | —0,81 |
| Chloroform | | 5,68 | 1,225 | 26,41 | 27,28 | —0,87 |
| Methylenchlorid | | (4,35) | 1,213 | 24,73 | 28,12 | —3,39 |
| 11-Dichloräthan | | (4,90) | 1,226 | 24,91 | 24,75 | +0,16 |
| 12-Dichloräthan | | (8,34) | 1,226 | 29,78 | 32,23 | —2,45 |
| 111-Trichloräthan | | 9,03 | 1,238 | 29,32 | 26,17 | +3,15 |
| 1122-Tetrachloräthan .. | [15° C] | (16,95) | 1,250 | 32,74 | 36,04 | —3,30 |
| 22-Dichlorpropan | | (7,19) | 1,239 | 27,31 | 23,62 | +3,69 |
| i-Butylchlorid | | (4,48) | 1,240 | 23,13 | 21,99 | +2,14 |
| tert-Butylchlorid | | (5,08) | 1,240 | 24,16 | 19,56 | +4,60 |
| Allylchlorid | | (3,30) | 1,180 | 24,07 | 23,06 | +1,01 |
| Äthylbromid | | 3,968 | 1,214 | 23,64 | 24,15 | —0,51 |
| Propylbromid | | (5,168) | 1,227 | 25,36 | 25,85 | —0,49 |
| i-Propylbromid | | (4,818) | 1,227 | 24,64 | 22,90 | +1,74 |
| n-Butylbromid | | 6,33 | 1,240 | 26,13 | 26,33 | —0,20 |
| sec-Butylbromid | | 5,73 | 1,240 | 25,26 | 25,18 | +0,08 |
| tert-Butylbromid | | (8,14) | 1,285 | 24,51 | 22,45 | +2,06 |
| i-Amylbromid | [15° C] | 7,92 | 1,253 | 26,92 | 26,40 | +0,52 |
| Heptylbromid | | (13,09) | 1,279 | 28,23 | 28,56 | —0,23 |
| Oktylbromid | | (16,30) | 1,292 | 28,42 | 28,89 | —0,47 |
| Methyljodid | | (4,87) | 1,201 | 26,98 | 30,14 | +3,16 |
| Äthyljodid | | 5,93 | 1,214 | 27,83 | 28,83 | +1,00 |
| Propyljodid | | (7,21) | 1,227 | 28,42 | 29,56 | +1,14 |
| i-Propyljodid | | (6,90) | 1,227 | 28,04 | 27,42 | —1,62 |
| Butyljodid | | (8,60) | 1,240 | 28,72 | 29,15 | —0,43 |
| i-Butyljodid | | (8,73) | 1,240 | 28,82 | 27,97 | +0,85 |
| sec-Butyljodid | | (8,25) | 1,240 | 28,38 | 28,34 | +0,04 |
| Heptyljodid | | (17,93) | 1,279 | 30,18 | 30,38 | —0,20 |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| | | η | m | $\gamma_{\text{ber.}}$ | γ | δ |
|--------------------------|---------|---------------------|-------|------------------------|---------------------|----------|
| Äthylalkohol | | 17,16 | 1,368 | 22,28 | 22,28 | +0,60 |
| n-Propylalkohol | | 22,30 | 1,381 | 23,17 | 23,70 | +0,53 |
| i-Propylalkohol | | 21,90 | 1,381 | 21,92 | 21,35 | +0,57 |
| n-Butylalkohol | [15° C] | 33,79 | 1,394 | 23,98 | 25,00 | -1,02 |
| i-Butylalkohol | | 47,03 | 1,394 | 25,18 | 22,98 | +2,20 |
| sec-Butylalkohol | | 42,10 | 1,394 | 24,77 | 23,89 | +0,88 |
| tert.-Butylalkohol | [30° C] | 33,16 | 1,432 | 21,45 | 19,10 | +2,35 |
| n-Amylalkohol | [15° C] | 46,50 | 1,407 | 24,24 | 26,03 | -1,79 |
| i-Amylalkohol | | 48,11 | 1,407 | 24,37 | 24,77 | -0,40 |
| sec-Amylalkohol | | 51,30 | 1,407 | 24,60 | 24,42 | +0,18 |
| Diäthylkarbinol | | 73,37 | 1,407 | 25,81 | 25,02 | +0,79 |
| tert.-Amylalkohol | | 54,80 | 1,445 | 22,30 | 23,22 | -0,92 |
| n-Hexylalkohol | | 62,03 | 1,420 | 24,33 | 24,94 | -0,61 |
| n-Oktylalkohol | | 106,40 | 1,446 | 24,21 | 26,50 | -2,29 |
| Diäthyläther | | 2,345 | 1,231 | 16,14 | 17,04 | -0,90 |
| di-n-Propyläther | | (4,25) | 1,257 | 21,21 | 20,53 | +0,68 |
| di-n-Butyläther | [15° C] | 7,41 | 1,283 | 23,98 | 23,40 | +0,58 |
| di-n-Amyläther | [15° C] | 11,88 | 1,309 | 25,13 | 25,25 | -0,12 |
| Methylal | [15° C] | 3,40 | 1,221 | 21,37 | 21,79 | -0,42 |
| Äthylal | [15° C] | 4,42 | 1,247 | 22,30 | 21,71 | -0,41 |
| Azeton | [15° C] | 3,371 | 1,188 | 23,73 | 23,92 | -0,19 |
| Methyläthylketon | [15° C] | 4,23 | 1,201 | 25,40 | 25,00 | +0,40 |
| Diäthylketon | [15° C] | 4,93 | 1,214 | 25,95 | 25,87 | +0,08 |
| di-n-Propylketon | | 7,51 | 1,227 | 28,77 | 25,60 | +3,17 |
| Essigsäure | | 12,34 ¹⁴ | 1,286 | 27,21 | 27,42 | -0,21 |
| Propionsäure | | 11,09 ¹⁴ | 1,299 | 25,49 | 26,70 | -1,21 |
| Buttersäure | | 15,99 ¹⁴ | 1,312 | 26,65 | 26,74 | -0,09 |
| i-Buttersäure | | 13,35 ¹⁴ | 1,312 | 25,58 | 25,22 ¹⁴ | +0,36 |
| n-Valeriansäure | | 23,00 ¹⁴ | 1,325 | 27,50 | 27,36 | +0,14 |
| i-Valeriansäure | | 24,11 ¹⁴ | 1,325 | 27,74 | 25,30 | +2,44 |
| n-Kapronsäure | [25° C] | 28,40 ¹⁴ | 1,338 | 27,46 | 27,49 | -0,03 |
| n-Önantsäure | | (43,6) | 1,351 | 28,23 | 28,31 ¹⁴ | -0,08 |
| Kaprylsäure | | 58,28 | 1,364 | 28,23 | 28,30 ⁷ | -0,07 |
| Methylformiat | | 3,47 | 1,177 | 25,00 | 25,08 ⁸ | -0,08 |
| Äthylformiat | | 4,13 | 1,202 | 25,08 | 23,84 | +1,24 |
| n-Propylformiat | | 5,134 | 1,224 | 25,54 | 24,50 ¹⁴ | +1,04 |
| n-Oktylformiat | [15° C] | 17,50 | 1,309 | 27,40 | 28,92 | -1,52 |
| Methylazetat | | 3,831 | 1,202 | 24,21 | 24,60 ¹⁴ | -0,39 |
| Äthylazetat | | 4,521 | 1,224 | 24,24 | 23,75 | +0,49 |
| Propylazetat | | 5,92 | 1,245 | 25,13 | 24,30 | +0,83 |
| Hexylazetat | [15° C] | 12,54 | 1,295 | 26,59 | 26,99 | -0,30 |
| Methylpropionat | | 4,61 | 1,224 | 24,46 | 24,90 | -0,44 |
| Äthylpropionat | | 5,367 | 1,245 | 24,24 | 24,27 | -0,03 |
| Hexylpropionat | [15° C] | 13,77 | 1,309 | 26,04 | 27,28 | -1,24 |
| Oktylpropionat | [15° C] | 21,28 | 1,329 | 26,79 | 28,17 | -1,38 |
| Methyl-n-butytrat | | 5,73 | 1,245 | 24,91 | 25,00 ¹⁴ | -0,09 |
| Äthyl-n-butytrat | | 6,67 | 1,263 | 24,73 | 24,58 | +0,15 |
| n-Oktyl n-butytrat | [15° C] | 24,91 | 1,337 | 26,88 | 27,55 | -0,67 |
| Methyl-i-butytrat | | 5,17 | 1,245 | 23,94 | 23,80 | +0,14 |
| Äthyl-i-butytrat | | 5,88 | 1,263 | 23,68 | 23,26 | +0,42 |
| n-Oktyl-n-valerat | [15° C] | 29,08 | 1,342 | 27,22 | 28,92 | -1,70 |
| n-Oktyl-n-kapriat | [15° C] | 34,51 | 1,346 | 27,65 | 28,59 | -0,94 |

Tabelle 2 (Fortsetzung 2)

| | | η | m | $\gamma'_{\text{ber.}}$ | γ' | δ |
|----------------------------|---------|---------------------|-------|-------------------------|--------------------|----------|
| Äthyl-n-önantat | [15° C] | 13,88 | 1,309 | 26,09 | 26,91 | —0,82 |
| Oktylönantat | [15° C] | 39,98 | 1,348 | 28,13 | 28,65 | —0,52 |
| Athyl-n-kaprilat | [15° C] | 17,22 | 1,320 | 26,41 | 27,39 | —0,98 |
| n-Amyl-n-kaprilat | [15° C] | 29,16 | 1,342 | 27,22 | 28,18 | —0,96 |
| n-Heptyl-n-kaprilat | [15° C] | 39,81 | 1,348 | 28,13 | 28,76 | —0,63 |
| n-Oktyl-n-kaprilat | [15° C] | 48,25 | 1,349 | 28,82 | 28,85 | —0,03 |
| Äthyl-n-pelargonat | [15° C] | 21,06 | 1,337 | 26,09 | 28,02 | —1,93 |
| Diäthylamin | [25° C] | 3,46 ^s | 1,253 | 19,45 | 19,39 | +0,06 |
| Triäthylamin | | (3,67) | 1,243 | 20,70 | 20,66 | +0,04 |
| i-Butyronitril | | (5,15) | 1,230 | 25,09 | 24,93 | +0,16 |
| n-Valeronitril | | (7,25) | 1,243 | 27,02 | 27,44 | —0,42 |
| i-Valeronitril | | (7,83) | 1,243 | 27,69 | 25,93 | +1,76 |
| Zyklohexylzyanid | | 28,96 | 1,279 | 32,96 | 34,37 | —1,41 |
| Benzol | | 6,49 | 1,196 | 30,44 | 28,88 | —1,56 |
| Toluol | [15° C] | 6,23 | 1,209 | 28,77 | 29,10 | —0,33 |
| Äthylbenzol | [15° C] | 6,97 | 1,222 | 28,57 | 29,75 | —1,18 |
| n-Propylbenzol | [15° C] | 9,17 | 1,225 | 29,72 | 29,52 | +0,20 |
| n-Butylbenzol | [15° C] | 11,14 | 1,248 | 29,99 | 29,84 | +0,15 |
| n-Amylbenzol | [15° C] | 14,87 | 1,261 | 30,70 | 30,18 | +0,52 |
| n-Hexylbenzol | [15° C] | 18,33 | 1,274 | 30,81 | 30,70 | +0,11 |
| o-Xylol | [15° C] | 8,66 | 1,222 | 30,49 | 30,75 | —0,26 |
| m-Xylol | [15° C] | 6,50 | 1,222 | 27,98 | 29,15 | —1,17 |
| p-Xylol | [15° C] | 6,82 | 1,222 | 28,38 | 28,91 | —0,53 |
| Fluorbenzol | | 5,82 | 1,208 | 28,17 | 27,78 | +0,39 |
| Chlorbenzol | | 7,94 | 1,208 | 31,18 | 33,28 | —2,10 |
| Brombenzol | | 11,24 | 1,208 | 34,19 | 36,34 | —2,15 |
| Jodbenzol | | (17,10) | 1,208 | 37,58 | 41,45 | —3,87 |
| m-Fluortoluol | | 6,08 | 1,221 | 27,40 | 27,97 | —0,57 |
| o-Chlortoluol | | (9,81) | 1,221 | 31,65 | 33,44 | —1,79 |
| p-Chlortoluol | [25° C] | (8,50) | 1,221 | 30,45 | 32,24 | —1,79 |
| m-Difluorbenzol | | 5,743 | 1,220 | 26,98 | 25,93 | +1,05 |
| p-Difluorbenzol | | 6,39 | 1,220 | 27,98 | 27,05 | +0,93 |
| Trifluortoluol | | 5,74 | 1,209 | 27,98 | 23,39 | +4,59 |
| Methylanilin | [15° C] | 25,68 | 1,206 | 40,84 | 39,97 | +0,87 |
| Dimethylanilin | | (13,75) | 1,183 | 36,74 | 36,60 | +0,14 |
| o-Toluidin | | (42,91) | 1,242 | 39,44 | 40,03 | —0,59 |
| m-Toluidin | | (36,72) | 1,242 | 38,56 | 38,02 | +0,54 |
| p-Toluidin | [45° C] | 19,45 | 1,242 | 34,47 | 36,06 | —1,59 |
| Nitrobenzol | | 20,13 ¹⁵ | 1,181 | 42,48 | 43,35 | —0,87 |
| o-Nitrotoluol | | 23,70 | 1,194 | 41,89 | 41,67 | +0,23 |
| m-Nitrotoluol | [15° C] | 25,63 | 1,194 | 42,55 | 41,73 | +0,82 |
| p-Nitrotoluol | [60° C] | 12,04 | 1,194 | 36,44 | 36,83 | —0,39 |
| Dimethyldiäthoxysilan .. | | 5,03 ⁹ | 1,308 | 19,41 | 22,5 ¹⁰ | —3,09 |
| Methylphenyldiäthoxysilan | | 16,91 ⁹ | 1,325 | 26,59 | 27,7 ¹⁰ | —1,11 |
| Diäthyldiäthoxysilan | | 6,60 ⁹ | 1,315 | 20,98 | 22,0 ¹⁰ | —1,02 |
| Diäthyldipropoxysilan | | 9,65 ⁹ | 1,322 | 22,92 | 25,3 ¹⁰ | —0,38 |
| Diäthyldibutoxysilan | | 12,57 ⁹ | 1,329 | 23,98 | 25,2 ¹⁰ | —1,22 |
| Diäthyldiisobutoxysilan .. | | 13,36 ⁹ | 1,329 | 24,33 | 23,1 ¹⁰ | +1,23 |
| Diäthyldiamyloxysilan .. | | 18,62 ⁹ | 1,336 | 25,49 | 24,8 ¹⁰ | +0,69 |
| Diäthyldilauroxysilan ... | | 112,12 ⁹ | 1,385 | 28,92 | 29,5 ¹⁰ | —0,58 |

Tabelle 2 (Fortsetzung 3)

| | | η | m | $\gamma_{\text{ber.}}$ | γ | δ |
|--|---------|-----------------------|-------|------------------------|---------------------|----------|
| Diäthyldiphenoxysilan .. | | 58,08 ⁹ | 1,285 | 35,98 | 35,2 ¹⁰ | +0,78 |
| Methyltriätoxysilan | | 5,91 ⁹ | 1,312 | 20,39 | 20,4 ¹⁰ | —0,01 |
| Phenyltriätoxysilan | | 8,28 ⁹ | 1,319 | 22,17 | 21,8 ¹⁰ | +0,37 |
| Tetraäthoxysilan | | 6,93 ⁹ | 1,315 | 21,29 | 21,67 ¹¹ | —0,38 |
| Tetrapropoxysilan | | 12,61 ⁹ | 1,329 | 24,03 | 23,58 ¹¹ | +0,55 |
| Tetrabutoxysilan | | 19,00 | 1,343 | 25,13 | 25,36 ¹¹ | —0,23 |
| Tetraamloxysilan | | 30,28 ⁹ | 1,357 | 26,22 | 26,04 ¹¹ | +0,18 |
| Methyldisiloxan | | 5,05 ¹² | 1,424 | 13,84 | 15,70 ¹³ | —1,86 |
| Methyltrisiloxan | | 9,23 ¹² | 1,435 | 16,32 | 16,96 ¹³ | —0,64 |
| Methyltetrasiloxan | | 14,13 ¹² | 1,446 | 17,59 | 17,60 ¹³ | —0,01 |
| Methylpentasiloxan | | 19,68 ¹² | 1,457 | 18,25 | 18,10 ¹³ | +0,15 |
| Methylhexasiloxan | | 25,76 ¹² | 1,468 | 18,61 | 18,45 ¹³ | +0,16 |
| Methylheptasiloxan | | 32,36 ¹² | 1,479 | 18,79 | 18,60 ¹³ | +0,19 |
| Methyloktasiloxan | | 39,45 ¹² | 1,490 | 18,83 | 18,82 ¹³ | +0,01 |
| Methylenneasiloxan | | 46,99 ¹² | 1,501 | 18,75 | 19,24 ¹³ | —0,49 |
| Zyklisches Tetramethyl- siloxan | [25° C] | **21,84 ¹⁷ | 1,499 | 16,61 | 17,37 ¹⁷ | —0,76 |
| Zyklisches Pentamethyl- siloxan | [25° C] | **36,75 ¹⁷ | 1,513 | 17,49 | 17,42 ¹⁷ | +0,07 |
| Zyklisches Hexamethyl- siloxan | [25° C] | **62,87 ¹⁷ | 1,527 | 18,22 | 17,61 ¹⁷ | +0,61 |
| Zyklisches Heptamethyl- siloxan | [25° C] | **89,94 ¹⁷ | 1,541 | 18,40 | 18,30 ¹⁷ | +0,10 |

** Aus der kinematischen Viskosität berechnet.

Konstanten (m) sowie die aus den Viskositäten berechneten Oberflächenspannungen ($\gamma_{\text{ber.}}$) bzw. die gemessenen Oberflächenspannungen (γ) sowie die Differenzen (δ) der beiden letzteren verzeichnet. Die Beobachtungsdaten stammen zum Großteil aus dem Tabellenwerk von Timmermans⁶ und gelten im allgemeinen für Temperaturen von 20° C. Die in Klammern stehende Daten wurden durch Interpolation gewonnen.

Aus dieser Tabelle ist nun zu ersehen, daß der aus den Inkrementen errechnete Wert von m bei vielen, ja selbst bei homologen Verbindungen von dem Durchschnittswert 1,2 wesentlich abweicht, so daß die Oberflächenspannung (bzw. Viskosität) einfach nur mit diesem auf der Additivität von m beruhenden Verfahren mit hinreichender Genauigkeit und doch verhältnismäßig einfach berechnet werden kann. Besonders lohnend erscheint diese Berechnungsweise bei höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen, Säuren, Alkoholen und Silanen bzw. Siloxanen, bei denen die m -Werte die größte Abweichung vom Durchschnittswert aufweisen. Demgegenüber liefert diese Rechenmethode bei halogenhaltigen Verbindungen kaum oder gar keine bessere Resultate als die Berechnung mit dem Durchschnittswert von m . Der Mittelwert der Abweichungen δ aus Daten der 172 Verbindungen berechnet sich zu 0,88 dyn/cm, der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Daten ist 0,86 dyn/cm, was einem relativen Fehler von ungefähr 3,5% entspricht. Je verzweigter die Kohlen-

stoffkette, um so größer ist die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten. Noch größere Abweichungen kommen bei den ersten Gliedern einiger homologer Reihen vor, so daß diese in die Tabelle meist gar nicht aufgenommen wurden. Zu größeren Abweichungen führt es ferner, wenn sich Halogene an irgendeinem Kohlenstoffatom akkumulieren.

Bei aromatischen Verbindungen mit längerer Seitenkette standen nur einzelne Daten zu Verfügung, weshalb auch in diesem Falle keine wesentlich besseren Resultate erzielt wurden als bei Berechnung mit dem Durchschnittswert $m = 1,2$. Dies läßt sich vielleicht damit erklären, daß die Längen der Seitenketten im Vergleich zum Benzolring bei den meisten hier untersuchten aromatischen Verbindungen so klein sind, daß ihr Einfluß neben demjenigen, den der Benzolring auf den Wert von m ausübt, vernachlässigt werden kann.

Zur Demonstration, daß die Oberflächenspannung mit dem erwähnten Verfahren nicht nur bei 20° C, sondern auch in einem größeren Temperaturintervall mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden kann, wurden die Oberflächenspannungen einiger Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen aus der Viskosität berechnet und in Tabelle 3 den beobachteten Werten zwecks Vergleich gegenübergestellt.

Aus Tabelle 1 erhellt, daß die Atominkremente der hier in Betracht kommenden Nichtmetalle innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems praktisch konstant sind, und daß ihr Mittelwert eine lineare Funktion des Minimalwertes der Oxydationszahl ist. Die Atominkremente können mithin näherungsweise anhand der Formel $0,591 \nu + 1,192$ berechnet werden, wobei ν den überhaupt vorkommenden kleinsten Wert der Oxydationszahl des betreffenden Atoms bedeutet (für Wasserstoff ist z. B. $\nu = -1$, für Sauerstoff $\nu = -2$, usw.¹⁵). Hieraus ergibt sich in erster Annäherung

$$m = 1,192 \cdot z + 0,591 \sum \nu_i z_i, \quad (2)$$

wo die Summierung über alle Atomarten des Moleküls durchzuführen, und z die totale Zahl der Atome $z = \sum z_i$ ist.

Da für die Atominkremente, wie gezeigt, der Minimalwert der Oxydationszahl ausschlaggebend ist, hängt die Viskosität bei gegebenen Wert der Oberflächenspannung hauptsächlich bloß davon ab, in wieviele Richtungen von den einzelnen Atomen Bindungen ausgehen. Diese Erscheinung kann am Beispiel von Wasserstoffverbindungen der allgemeinen Formel $H_\xi X$ ($\xi = 1, 2, 3, 4$) (z. B. HCl , H_2S , PH_3 und SiH_4) folgendermaßen erklärt werden.

Da bei diesen Verbindungen $z = \xi + 1$ und $\sum \nu_i z_i = -2\xi$, ergibt sich aus Gleichung [2]

$$m = 1,192 + 0,010 \xi,$$

Tabelle 3
n-Heptan $m = 1,267$

| $t^{\circ}\text{C}$ | η | $\gamma_{\text{per.}}$ | γ | δ |
|---------------------|--------|------------------------|----------|----------|
| 0 | 5,21 | 22,38 | 22,19 | +0,19 |
| 10 | 4,38 | 20,86 | 21,12 | —0,26 |
| 15 | 4,29 | 20,66 | 20,85 | —0,19 |
| 20 | 4,09 | 20,20 | 20,31 | —0,11 |
| 30 | 3,64 | 19,11 | 19,26 | —0,15 |
| 40 | 3,33 | 18,12 | 18,33 | —0,11 |
| 50 | 3,03 | 17,25 | 17,24 | +0,01 |

i-Butylalkohol $m = 1,394$

| | | | | |
|-----|---------|------|------|------|
| 20 | (38,87) | 24,5 | 23,0 | +1,5 |
| 30 | (28,47) | 23,3 | 22,3 | +1,0 |
| 50 | (16,05) | 20,9 | 22,7 | —1,8 |
| 75 | (8,67) | 18,0 | 18,6 | —0,6 |
| 105 | (4,75) | 14,7 | 15,9 | —1,2 |

Essigsäure $m = 1,286$

| | | | | |
|-----|---------|-------|--------------------|------|
| 10 | (14,16) | 28,08 | 28,8 ¹⁴ | —0,7 |
| 15 | (13,04) | 27,59 | 27,95 | —0,3 |
| 20 | (12,04) | 27,07 | 27,8 | —0,7 |
| 30 | (10,38) | 26,09 | 26,34 | —0,2 |
| 50 | (7,93) | 24,24 | 24,8 | —0,6 |
| 75 | (5,91) | 22,05 | 22,3 | —0,2 |
| 100 | (4,57) | 20,01 | 19,8 | +0,2 |
| 118 | (3,87) | 18,54 | 18,1 | —0,5 |

woraus klar hervorgeht, daß die Viskosität im Sinne der Gleichung [1] bei gleichem Wert der Oberflächenspannung mit ξ monoton anwächst, was leicht einzusehen ist, denn mit zunehmendem ξ wird die Packung des Moleküls dichter, d. h. sein Hohlraumgehalt vermindert sich. Die Viskosität gemäß der Formel von Batschinski¹⁶

$$\eta = \frac{C}{V - \omega}$$

ist aber unter sonst gleichen Umständen dem Hohlraumgehalt $V - \omega$ umgekehrt proportional.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Proszt für sein stetes Interesse und für seine wertvollen Ratschläge sowie Herrn Ing. J. Nagy für die freundliche Überlassung einiger Präparate und Messergebnisse.

Zusammenfassung

Die Oberflächenspannung γ der Flüssigkeiten kann aus der Viskosität η unter anderem nach Tripathi⁴ anhand der Gleichung

$$\log \log \eta = m \gamma^{1/4} + C$$

berechnet werden. Diese Gleichung enthält zwei individuelle Konstanten: m und C . Bei nicht assoziierten Flüssigkeiten kann man, wenn auch mit verminderter Genauigkeit, nach Buehler³ mit den Durchschnittswerten $m = 1,2$ und $C = -2,9$ rechnen, falls die Viskosität in Millipoise, und die Oberflächenspannung in dyn/cm eingesetzt wird.

Es wurde gezeigt, daß die Oberflächenspannung der meisten Flüssigkeiten mit hinreichender und das Buehler-Verfahren übertreffender Genauigkeit aus der Viskosität unter Beibehaltung $C = -2,9$ und auf Grund der Annahme der Additivität der Konstante m berechnet werden kann. Die Atominkremente der Konstante m werden für die wichtigsten Nichtmetalle angegeben.

Literatur

1. MUKHERJEE, A. K.: Journ. Ind. Chem. Soc. **30**, 670 (1953).
2. SILVERMAN, ROSEVEARE: J. Am. Chem. Soc. **54**, 4460 (1932).
3. BUEHLER, C. A.: J. Phys. Chem. **42**, 1207 (1938).
4. TRIPATHI, R. C.: J. Indian Chem. Soc. **19**, 51 (1942).
5. SOUDERS jr., M.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 154 (1938).
6. TIMMERMAN, J.: Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier, New York 1950.
7. D'ANS, J., LAX, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer, Berlin 1949.
8. HODGMAN, Ch. D.: Handbook of Chemistry and Physics, 36. Ausg. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1954.
9. Privatmitteilung von J. NAGY.
10. Eigene Messungen.
11. MILLS, A. P., MACKENZIE, Ch. A.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2672 (1954).
12. WILCOCK, D. F.: J. Am. Chem. Soc. **68**, 691 (1946).
13. FOX, H. W., TAYLOR, P. W., ZISMAN, W. A.: Ind. Eng. Chem. **39**, 1401 (1947).
14. WASHBURN, E. W.: International Critical Tables, New York 1928.
15. HOLLEMAN, A., WIBERG, E.: Lehrbuch der Chemie, I. Anorganische Chemie. Gruyter, Berlin 1951. S. 166.
16. BATSCINSKI, A.: Z. phys. Chem. **84**, 643 (1913).
17. HUNTER, H. J., HYDE, J. F., WARRICK, E. L., FLETCHER, H. J.: J. Am. Chem. Soc. **68**, 667 (1946).

P. MÓRITZ, Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn.